

Nicola Petragani und Gottfried Schill

Umsetzung von Ditelluriden, Diseleniden und Disulfiden mit Diazomethan

Aus dem Departamento de Engenharia Quimica da Escola Politecnica da Universidade de São Paulo, Brasilien

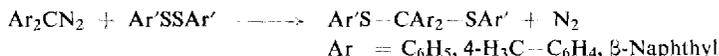
(Eingegangen am 4. März 1970)

Die Umsetzung von Diazomethan mit einigen Ditelluriden, Diseleniden und Disulfiden ergibt die entsprechenden Tellur-, Selen- und Thioacetale. Mechanismen für diese Umsetzungen werden vorgeschlagen.

Reaction of some Ditellurides, Diselenides, and Disulfides with Diazomethane

Diazomethane reacts with organoditellurides, -diselenides, and -disulfides to give telluro-, seleno-, and thioacetals. Mechanisms for this reaction are suggested.

Diaryldisulfide reagieren mit Diphenyldiazomethan zu Thioketalen¹⁾. Vor einiger Zeit wurde die Reaktion von Diphenyldiazomethan mit *O.O*-Diäthyl-dixanthogen mitgeteilt²⁾.



Wir erhielten nun aus Diazomethan und einigen Ditelluriden, Diseleniden und Disulfiden die entsprechenden Tellur-, Selen- und Thioacetale:



	R	Y	Ausb.
1a	4-CH ₃ O-C ₆ H ₄	Te	quantitativ
b	4-C ₂ H ₅ O-C ₆ H ₄	Te	quantitativ
c	C ₆ H ₅	Se	quantitativ
d	C ₆ H ₅ CH ₂	Se	quantitativ
e	4-H ₃ C-C ₆ H ₄	S	41% (als Disulfon)*)

* Neben 2% 4-H₃C-C₆H₄-S-[CH₂]₂-S-C₆H₄-CH₃-(4)

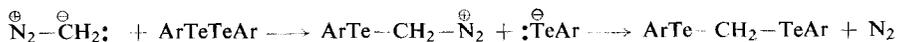
Die Ditelluride reagieren bereits im Dunkeln mit Diazomethan, bei den Diseleniden und dem Disulfid tritt eine Umsetzung erst unter Einwirkung von Sonnenlicht ein. Die bisher nicht bekannten Tellur- und Selenacetale wurden durch Elementaranalysen und Kernresonanzspektren, das Thioacetal wurde als Disulfon³⁾ charakterisiert.

¹⁾ A. Schönberg, O. Schütz und J. Peter, Ber. dtsch. chem. Ges. 62, 440 (1929); A. Schönberg und Th. Stolpp, ebenda 63, 3102 (1930).

²⁾ A. Schönberg, W. Knöfel, E. Frese und K. Praefcke, Tetrahedron Letters [London] 1968, 2487.

³⁾ E. Fromm, A. Forster und B. v. Scherschewitzki, Liebigs Ann. Chem. 394, 348 (1912).

Der nicht photoaktivierten Umsetzung der Ditelluride könnte folgender Mechanismus zugrunde liegen:



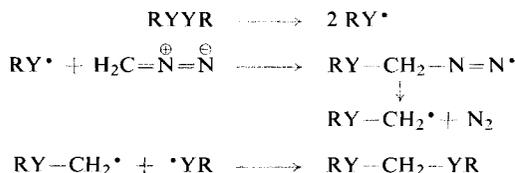
Ein nucleophiler Angriff von Diazomethan auf metallorganische Verbindungen wurde bereits bei Organometallhalogeniden des Siliciums, Germaniums und Zinns vorgeschlagen⁴⁾.

Die photochemische Umsetzung von Diseleniden und Disulfiden kann als Einschleibungsreaktion eines Methylens, das aus dem Diazomethan unter Lichteinwirkung entsteht, in eine Se—Se- oder S—S-Bindung gedeutet werden.



Eine Reaktion des Diazomethans mit Organoschwefel-, -selen- oder -tellur-Radikalen ist ebenso in Betracht zu ziehen, da Organoschwefel- und -selen-Radikale unter Belichtung entstehen⁵⁾ und Diarylditelluride in Lösung weitgehend dissoziiert vorliegen sollen⁶⁾. Einen Hinweis auf einen solchen Mechanismus gibt die Bildung von 4-H₃C—C₆H₄—S—CH₂CH₂—S—C₆H₄—CH₃(4) aus Di-*p*-tolylidisulfid.

Müller et al.⁷⁾ haben gezeigt, daß eine Reihe stabiler und instabiler Radikale mit Diazomethan reagiert. In Analogie zu einem Vorschlag von Denney und Newman für die Reaktion von Triphenylmethylradikalen mit Diazomethan ist der folgende Mechanismus zu formulieren⁸⁾:



Die Umsetzung einiger Ditelluride, Diselenide und Disulfide mit Dichlorcarben (aus Phenyltrichlormethylquecksilber, Phenylbromdichlormethylquecksilber oder Trichloressigsäureester dargestellt) führte nicht zu definierten Reaktionsprodukten. Einschleibungsreaktionen von Dihalogencarbenen in Metall-Metall-Bindungen beobachteten Seyferth et al.⁹⁾.

Für die Unterstützung dieser Untersuchungen danken wir dem *Conselho Nacional de Pesquisas* und der *Ford Foundation*.

⁴⁾ K. Kramer und N. Wright, Chem. Ber. **96**, 1877 (1963); D. Seyferth und J. Hetflejs, J. organomet. Chem. **11**, 253 (1968).

⁵⁾ Vergleiche: U. Schmidt, Angew. Chem. **76**, 629 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. **3**, 602 (1964).

⁶⁾ W. F. Farrar, Research **4**, 177 (1951), C. A. **45**, 7543 (1951).

⁷⁾ E. Müller, A. Moosmayer und A. Rieker, Z. Naturforsch. **18b**, 982 (1963); A. Rieker, R. Renner und E. Müller, Liebigs Ann. Chem. **730**, 67 (1969).

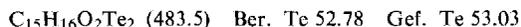
⁸⁾ D. B. Denney und N. F. Newman, J. Amer. chem. Soc. **89**, 4692 (1967).

⁹⁾ D. Seyferth und F. M. Ambrecht, J. Amer. chem. Soc. **89**, 2790 (1967); D. Seyferth, F. M. Ambrecht und B. Schneider, ebenda **91**, 1954 (1969).

Beschreibung der Versuche

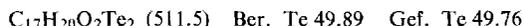
NMR-Spektren wurden mit dem Spektrometer Perkin-Elmer R-10 von *O. A. el Seoud* gemessen.

Bis-[4-methoxy-phenyltelluro]-methan (1a): Zu 2.4 g (5 mMol) *Bis-[4-methoxy-phenyl]-ditellurid* in 30 ccm Äther wird bei 0° eine äther. *Diazomethan*-Lösung getropft, bis die rote Farbe des Ditellurids verschwindet. Unter heftiger Stickstoffentwicklung fällt ein schwach rosafarbener Niederschlag aus. Nach Abdestillieren des Äthers und Umkristallisieren aus Benzol/Petroläther (60–70°) werden 2.4 g farblose Kristalle vom Schmp. 98–99° erhalten.



NMR (CDCl₃): τ 6.23 (Te–CH₂–Te).

Bis-[4-äthoxy-phenyltelluro]-methan (1b): Wie vorstehend wird *Bis-[4-äthoxy-phenyl]-ditellurid* umgesetzt. Farblose Kristalle aus Äthanol, Schmp. 40–41°.



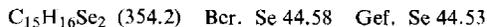
NMR (CDCl₃): τ 6.19 (Te–CH₂–Te).

*Bis-phenylseleno-methan (1c)*¹⁰⁾: In einem offenen Gefäß wird bei 0° unter direkter Sonneneinstrahlung zu 1.6 g (5 mMol) *Diphenyldiselenid* in 30 ccm Äther eine ätherische *Diazomethan*-Lösung getropft. Man gibt solange jeweils 2–3 ccm *Diazomethan*-Lösung zu, bis nur noch eine schwache Stickstoffentwicklung beobachtet wird. Nach 30–40 Min. ist die gelbe Farbe des Diselenids verschwunden. Nach Abdestillieren des Äthers wird das erhaltene Öl an Kieselgel (Merck) mit Petroläther (30–50°) chromatographiert: 1.6 g farbloses Öl vom Sdp._{0.2} 165°.



NMR (CCl₄): τ 5.94 (Se–CH₂–Se).

Bis-benzylseleno-methan (1d): Wie voranstehend wird *Dibenzylidiselenid* umgesetzt. Farblose Prismen aus Petroläther; Schmp. 60°.



NMR (CCl₄): τ 6.69 (Se–CH₂–Se); 6.19 (Ar–CH₂–Se).

Bis-p-tolylmercapto-methan (1e): Wie bei **1c** beschrieben, werden 2.5 g (12 mMol) *Di-p-tolyl-disulfid* in 30 ccm Äther mit *Diazomethan* umgesetzt. Die Reaktionsprodukte werden an Kieselgel (Merck) mit Petroläther (30–50°) chromatographiert. Die ersten Fraktionen enthalten 1.23 g (50%) Ausgangsmaterial. Aus den folgenden Fraktionen wird **1e** als farbloses Öl erhalten. Die letzten Fraktionen enthalten 0.05 g (2%) *1,2-Bis-p-tolylmercapto-äthan*, Schmp. 80° (aus Methanol), in Übereinstimmung mit der Lit.¹¹⁾.

1e wird in Eisessig gelöst und unter Rühren mit einem Überschuß an fein gepulvertem *KMnO₄* versetzt. Nach 15 stdg. Reaktion wird Wasser und verd. *NaHSO₃*-Lösung zugegeben. Das ausfallende *(4-H₃C–C₆H₄SO₂)₂CH₂* wird aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 1.38 g (41%), Schmp. 135°, in Übereinstimmung mit der Lit.³⁾.

¹⁰⁾ *D. Seebach* und *N. Peleties*, *Angew. Chem.* **81**, 465 (1969); *Angew. Chem. internat. Edit.* **8**, 450 (1969). Es sind keine physikalischen Konstanten angegeben.

¹¹⁾ *E. Fromm* und *G. Raiziss*, *Liebigs Ann. Chem.* **374**, 90 (1910).